ZUR KENNTNISS

DES

AETHYLENMERCAPTANS UND THIORESORCINS

UND IHRER VERBINDUNGEN MIT

AEDEHYDEN, KETONEN UND KETONSÄUREN.

INAUGURAL-DISSERTATION

VERFASST UND DER

HOHEN PHILOSOPHISCHEN FACULTÄT

DER

FRIEDRICH-ALEXANDER-UNIVERSITÄT

ZU

ERLANGEN

ZUR

ERLANGUNG DER DOCTORWÜRDE

VORGELEGT VON

HEINRICH FASBENDER

AUS

CÖLN AM RHEIN.

FREIBURG I. B.
UNIV.-BUCHDRUCKEREI VON CHR. LEHMANN.
1888.

SEINER LIEBEN FRAU

AUS

DANKBARKEIT

GEWIDMET

VOM

VERFASSER.

Einleitung.

Während die einwerthigen Mercaptane bis jetzt häufig der Gegenstand eingehenden Studiums gewesen sind, sind die zweiwerthigen Mercaptane der Fettreihe noch wenig untersucht.

Der wichtigste Repräsentant dieser Körperklasse ist das Aethylenmercaptan.

Die Darstellung des Aethylenmercaptans versuchten zuerst Löwig und Weidmann (Pogg. Ann. B. 49, S. 123; Ann. Chem. 36., S. 322), ohne dasselbe jedoch rein zu erhalten; es gelang ihnen, das Bleimercaptid zu gewinnen und die Zusammensetzung desselben zu bestimmen. Ausserdem beschrieben sie das Aussehen der durch Eisen-, Kupfer- u. s. w. Salze erzeugten Fällungen.

Die beiden genannten Autoren erhielten bei ihren Arbeiten Nebenprodukte (Ann. d. Chem. 1840, Bd. 36, S. 321), deren Bildung sie der Einwirkung der Luft und dem Gehalte der Kaliumsulfhydratlösung an Kaliumsulfid zuschrieben; sie schlossen hieraus, dass, wenn eine weingeistige Lösung von Einfach-Schwefelkalium unter Luftzutritt auf Chloräätherin wirkt, eine Substanz von der Zusammensetzung $C_2 H_4 S$ gebildet wird, die aber oft mit kleinen Mengen von anderen Substanzen (Schwefel und $C_2 H_4 S_2$) gemengt sein kann.

Die erste grössere Arbeit über das Aethylenmercaptan und mehrere Derivate desselben verdanken wir Carl Werner:

„Ueber einige schwefelhaltige Verbindungen des Aethylens", Inaug.-Dissert., Tübingen,

von welcher ein Auszug in der Zeitschr. f. Chem. u. Phys. 1862, S. 584 durch den Verfasser veröffentlicht wurde (vergl. Jahresber. über d. F. d. Chem. 1862, S. 424).

Derselbe lehrte die Darstellungsweise aus alcohol. Natriumsulfhydratlösung und Aethylenbromid kennen, beschrieb das Blei- und Kupfermercaptid und beobachtete, dass beim längeren Stehen des Mercaptans mit kaustischen Alcalien rasche Oxydation stattfindet und sich hierbei ein weisser flockiger, an den Glaswänden adhärirender Niederschlag abscheidet; er untersuchte diese Substanz jedoch nicht näher.

Nach Beschreibung der Aethylensulfürs (vergl. Löwig und Weidmann loc. cit.) sagt Dr. Werner unter „Aethylensulfid":

„Die verschiedenen festen Produkte, welche bei der Darstellung des Aethylenmercaptans sowie bei derjenigen von Aethylensulfür auftreten, stimmen nach der Reinigung mit CS_2 im Wesentlichen überein.

Ein in reinem Zustande die Magnesia an Volumen und Lockerheit übertreffendes, in Wasser, Alcohol und Aether unlösliches, in CS_2 schwerlösliches, weisses amorphes Pulver, welches bei 165° schmolz und bei 170° sich zersetzte. Es wurde analysirt und auf folgende Data, sowie seine Abstammung gestützt, als Aethylenverbindung erkannt. Nebenbei bemerke ich, dass auch an sehr conc. Kalilauge beim längeren Kochen kein Schwefel abgegeben wurde."

Aus der Analyse dieser Substanz, welche annähernd für Aethylentrisulfid stimmte, schloss Werner, dass dieselbe ein Gemenge sei, in welchem das Aethylentrisulfid: $(C_2 H_4)_2 S_3$ den Hauptbestandtheil bilde.

Bei der Oxydation des Aethylenmercaptans mit Salpetersäure erhielt Werner die Aethylendisulfosäure.

Wahrscheinlich dieselbe Säure ist auch von Hofmann und Buckton (Ann. d. Chem. 100, S. 148; J. 1856 S. 514), von H. L. Buff (Ann. 100 S. 232; J. 1856, S. 598), ferner von A. Husemann (Ann. 126, S. 269) dargestellt und untersucht worden.

Erst in neuerer Zeit sind wieder schwefelhaltige Verbindungen des Aethylens zum Gegenstande der Untersuchung gemacht worden und zwar von W. Mansfeld und V. Meyer.

W. Mansfeld (Ber. d. d. Chem. Ges. XIX S. 631, 696) ging vom Diäthylendisulfid aus; die Meinung Husemanns (Ann. 126, S. 280), dass das bei der Einwirkung von Aethylenbromid auf Schwefelnatrium sich bildende Zwischenprodukt die Formel $C_2 H_4 S$ haben müsse und beim Erhitzen sich zu $C_4 H_8 S_2$ polymerisire, wiederlegend, kommt Mansfeld zu der Ansicht, dass der zuerst erhaltene weisse amorphe Körper ein Triäthylentrisulfid ist, welches beim mehrstündigen Sieden mit Phenol glatt in das Diäthylendisulfid gespalten wird, somit als „das spaltbare Polymere des Diäthylendisulfid" bezeichnet wurde — im Gegensatze zu einem anderen Polymeren, welches sich verschieden verhält (V. Meyer, Ber. d. d. Chem. Ges. XIX 3263).

Derselbe stellte ferner eine Reihe von Mono- und Dijodalkyladditionsverbindungen dar, von welchen die ersteren ein erhöhtes Interesse desshalb beanspruchen, weil es V. Meyer im Verein mit W. Mansfeld (Ber. d. d. Chem. Ges. XIX, 2658, 3264) und mit R. Demuth (ebendas. XX 1830) gelang, aus ihnen eine neue Klasse von Körpern darzustellen, welche er als „Sulfurane" bezeichnete.

Diese interessanten Verbindungen, eine homologe Reihe von flüchtigen Oelen der allgemeinen Formel: $Cn H_{2n} S_2$ stellen nach den neuesten Untersuchungen V. Meyer's (Ann. Chem. 240, Nr. 305) gemischte Alkylvinyläther des Aethylenmercaptans dar, nach der Formel:

$$C_2 H_4 \begin{cases} S - CH = CH_2 \\ S - R. \end{cases}$$

V. Meyer bedurfte zur Darstellung des Diäthylendisulfid in einem Falle das Aethylenmercaptan; bei der Darstellung desselben fand er,

dass nach Werner's Vorschrift schlechte Ausbeuten an diesem Körper erzielt werden, wesshalb er die ursprüngliche Darstellungsmethode des Aethylenmercaptans derart änderte (s. Anm. [1]), dass die Ausbeute an Mercaptan 60 % der theoretischen betrug.

Ich habe vor anderthalb Jahren auf Veranlassung meines hochverehrten Lehrers, des Herrn Professor Dr. Baumann eine Untersuchung des Aethylenmercaptans begonnen, an welche einige Versuche mit Thioresorin sich anschlossen.

Die Ergebnisse meiner Versuche sind im Folgenden dargelegt.

Die vorliegende Arbeit war zunächst darauf gerichtet, auf Grund der Erfahrungen, welche E. Baumann (Ber. d. d. Chem. Ges. XVIII 258, 883; XIX 2806) und Andere (vergl. ibid. XIX 1787, 1931, 2814) über die Verbindungen der einwerthigen Mercaptane mit Aldehyden und Ketonen gewonnen hatten, von zweiwerthigen Mercaptanen ausgehend, entsprechende Condensationsprodukte mit den genannten, die Gruppe $>C=O$ enthaltenden, Verbindungen darzustellen.

Die hierbei zu erwartenden Körper nehmen desshalb ein gewisses Interesse in Anspruch, weil sie geschlossene Ringe bilden, in welchen zwei Schwefelatome mit drei Kohlenstoffatomen in direkter Bindung sich befinden.

Als Grundsubstanz dieser Körper ist das Methylen-äthylendisulfid anzusehen:

$$CH_2\begin{cases} S-CH_2 \\ \quad\;\; | \\ S-CH_2. \end{cases}$$

[1]) Die im vorigen Jahre erschienenen Arbeiten aus V. Meyer's Laboratorium veranlassten mich, schon vor einiger Zeit in den Berichten der D. Chem. Ges. XX S. 460 eine kurze Notiz über meine Versuche zu publiciren.

I.

Zur Kenntniss des Aethylenmercaptans.

Zur Darstellung des Aethylenmercaptans benutzte ich zunächst die Vorschrift, welche C. Werner[2]) gegeben hat, nämlich aus alcoh Natriumsulfhydratlösung und Aethylenbromid.

Hierbei begegnete ich jedoch grösseren Schwierigkeiten und erhielt stets sehr schlechte Ausbeuten an Mercaptan. Lässt man nach dem Zusammenbringen der beiden Componenten und nach eingetretener Reaktion das Reaktionsgemisch bis zum völligen Erkalten stehen, so ist der grösste Theil des gebildeten Mercaptans bereits oxydirt und die Masse enthält

[2]) Zeitschr. f. Chem. 1862, S. 584.

neben kleinen Mengen an Mercaptan fast nur Diäthylendisulfid bezw. Polymerisationsprodukte desselben, ausserdem Polythioäthylenglycole.

Nach ca. 24 Stunden ist in dem Krystallbrei fast kein Mercaptan mehr vorhanden; die Oxydation ist schon vollkommen beendet und findet sich die innere Wandung des betr. Kolbens an einzelnen Stellen mit feinen Nädelchen von Diäthylendisulfid bedeckt.

Die Mengen des sich bildenden flüchtigen Disulfids sind im Verhältniss zu den gleichzeitig entstehenden Polymeren stets wechselnde, je nach der Concentration der Lösungen und der Menge des angewandten Alcohols.

Ueber ein zweites „nicht spaltbares Polymere" des Diäthylendisulfids und die Bedingungen, unter welchen sich das eine oder andere der beiden Polymerisationsprodukte bildet, hat V. Meyer[1]) eingehend berichtet.

Bei einzelnen Versuchen erhielt ich ausschliesslich das spaltbare Polymere neben geringen Mengen von Disulfid.

Das von C. Werner (loc. cit.) als Aethylentrisulfid beschriebene amorphe Pulver dürfte nach den jetzigen Erfahrungen eines der beiden Polymeren des Diäthylendisulfid, gemengt mit dem später zu beschreibenden Diäthylentetresulfid gewesen sein, ebenso das von Löwig und Weidmann (vergl. Einleitung) als unrein bezeichnete Sulfid.

Schliesslich habe ich folgende Darstellungemethode befolgt und dabei eine Ausbeute bis zu 70 pCt. der theoretischen an Aethylenmercaptan erhalten:

75 gr gepulvertes Aetzkali werden in 50 Ccm Wasser gelöst, nach dem Abkühlen mit 350 Ccm Alcohol versetzt und nach dem Erkalten unter beständiger starker Kühlung mit Schwefelwasserstoffgas übersättigt, was bei häufigem Schütteln in ca. 8—9 Stunden erreicht ist; man bedient sich hierzu hoher, enger Cylinder und lässt das Gas aus einer zur Spitze ausgezogenen engen Glasröhre eintreten.

Nach Zusatz einer Lösung von 100 gr Aethylenbromid in 100 Ccm Alcohol und starkem Schütteln lässt man (unter Anwendung eines grossen Rückflusskühlers) die äusserst stürmische Reaction ohne jedwede Abkühlung verlaufen und beendigt dieselbe durch Erwärmen.

Nunmehr destillirt man durch Einleiten von Wasserdämpfen das Mercaptan sofort über, digerirt das alcohol. Destillat mit frisch gefälltem Bleihydroxyd, saugt das breiige Mercaptid durch einen Leinwandconus ab und süsst mit Wasser aus.

Hierauf wird das Mercaptid mit verdünnter Schwefelsäure zersetzt, das Mercaptan mit Wasserdämpfen abdestillirt, von dem wässrigen Destillat mittelst des Scheidetrichters getrennt, über Chlorcalcium getrocknet und rectificirt.

---

[1]) Berichte d. D. Chem. Ges. XIX. 3263.

V. Meyer zieht vor, statt die Bleifällung auszuführen, das Reaktionsgemisch sofort nach dem Erkalten mit viel Wasser zu verdünnen und mit Aether zu extrahiren, was noch einfacher ist, als nach der von mir angegebenen Methode zu arbeiten, aber bei der Reinigung des Mercaptans doch grössere Verluste bringt als die Bleifällung.

Ich habe aus diesem Grunde die letztere beibehalten.

Zu erwähnen ist noch, dass man bei Anwendung von Kaliumsulfhydrat stets bessere Resultate als mit Natriumsulfhydrat erhält, eine Erfahrung, welche bei der Bereitung anderer Mercaptane schon früher gemacht worden ist. (Vergl. Beilstein: 2. Aufl. Bd. I. S. 343.)

Das nach vorstehender Methode erhaltene Aethylenmercaptan stellt conform den Angaben C. Werner's eine klare, farblose, lichtbrechende, bei 146° siedende, ölige Flüssigkeit dar, von nicht unangenehmem, charakteristischem Geruch. Es ist ein ausgezeichnetes Lösungsmittel für Diäthylendisulfid, so zwar, dass es einige Schwierigkeit bereitet, ein von Sulfid absolut freies Mercaptan zu erhalten.

Erst nach mehrmals wiederholter Rectification gewinnt man das bei 146° siedende reine Mercaptan, welches in verdünnter Natronlauge vollkommen klar sich löst und den reinen specifischen Geruch dieses Körpers besitzt.

Dasselbe lässt sich in gut verschlossenen Gefässen lange Zeit unverändert aufbewahren, während beobachtet wurde, dass ein etwas feuchtes oder disulfid-haltiges Präparat an der Luft schwach raucht und sich bald weiter verändert.

In conc. Kali- oder Natronlauge löst sich das Aethylenmercaptan unter starker Erwärmung; bei hinreichender Concentration erstarrt die heiss gesättigte Lösung beim Abkühlen zu einem Krystallbrei des entsprechenden Mercaptids.

Das Baryummercaptid lässt sich durch langsames Erkaltenlassen einer heiss gesättigten Lösung von Mercaptan in Aetzbaryt (bei Vermeidung von Luftzutritt) leicht in schönen Krystallen erhalten, welche zu Büscheln vereinigt an den Wandungen sich abscheiden; an der Luft werden sie schnell zersetzt.

Das Bleimercaptid ist wie bekannt reingelb; die Bleireaktion des Aethylenmercaptans ist ebenso scharf wie die der andern Mercaptane.

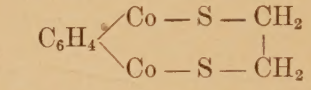
Wiewohl das Aethylenmercaptan in seinem gesammten Verhalten stark saure Eigenschaften zeigt, ist es doch nicht im Stande, Carbonate zu zersetzen; beim Erhitzen desselben mit trockenem Kaliumcarbonat oder kohlensaurem Calcium konnte kein Austritt von Kohlendioxyd nachgewiesen werden.

Das Aethylenmercaptan bildet mit starken organischen Säuren leicht Ester; man erhält dieselben aus dem Mercaptan und dem Säureanhydrid oder Säurechlorid beim Erwärmen und unter Zusatz von etwas Chlorzink.

Diese Ester sind meist feste Körper; sie werden durch alcohol.

Kali leicht verseift. Von denselben wurde nur das Reaktionsprodukt von Phtalsäureanhydrid und Aethylenmercaptan genauer untersucht; dasselbe zeigt durchaus das Verhalten eines Mercaptanesters.

Phtalsäurethioäthylenester:



Zur Darstellung desselben wird eine Lösung von Phtalsäureanhydrid in Aethylenmercaptan mit Chlorzink versetzt, wobei sie sich unter stürmischer Reaction gelb färbt und beim Erkalten zu einer Krystallmasse erstarrt. Nachdem man den Ester durch Auskochen mit Wasser und verdünntem Ammoniak gereinigt hat, erhält man denselben durch Umkrystallisiren aus alcohol. Aether in grösseren, bei 168° schmelzenden Krystallen. Analyse:

	Berechnet:		Gefunden:
C_{10}	120	53,58	53,70 pCt.
H_8	8	3,57	3,65 „
S_2	64	28,57	— „
O_2	32	14,28	— „
	224		

In conc. Schwefelsäure löst sich der Phtalsäurethioäthylenester farblos auf; die beim Erwärmen entstehende grünliche Färbung geht bald in violett, dann in braun über.

Der Ester besitzt keine sauren Eigenschaften.

Alcohol. Kalilauge bewirkt beim Kochen Spaltung in Mercaptan und Phtalsäure.

Das Aethylenmercaptan ist sehr leicht zersetzlich.

Beim Erhitzen unter Druck spaltet es leicht Schwefelwasserstoff ab; dabei entstehen neben Diäthylendisulfid Polythioäthylenglycole. Ein vorläufiger Versuch ergab, dass dasselbe bei ca. 5stündigem Erhitzen im geschlossenen Rohr auf 220° in C, H_2S und wenig, nicht definirbares, Oel zersetzt wird.

Die Schwefelwasserstoffabspaltung beginnt schon wenig über dem Siedepunkte, bei 150° und ist sehr reichlich nach mehrstündigem Erhitzen auf 170—190°.

Diese Zersetzung des Aethylenmercaptans tritt schon bei niederer Temperatur ein, wenn man Chlorzink oder noch besser Aluminiumchlorid auf dasselbe einwirken lässt.

Diese Reaktion ist aber nicht charakteristisch für zweiwerthige Mercaptane; Aethylmercaptan und Thiophenol spalten mit Al_2Cl_6 gleichfalls Schwefelwasserstoff ab; doch geht die Reaktion hier schwieriger vor sich als beim Aethylenmercaptan.

II.

Ueber Diäthylentetrasulfid:

$$\begin{array}{l} H_2C-S-S-CH_2 \\ \quad | \qquad\qquad | \\ H_2C-S-S-CH_2 \end{array}$$

Das Aethylenmercaptan wird wie alle Thioalcohole leicht oxydirt.

Das erste Produkt dieser Oxydation, über welches ich früher[1]) kurz berichtet habe, ist das Diäthylentetrasulfid.

Dasselbe ist seitdem auch von R. Otto[2]) dargestellt und beschrieben worden.

Löwig und Weidmann bemerkten, dass der von ihnen dargestellte Körper, welchen sie als das Sulfür C_2H_4S ansprachen, oft mit kleinen Mengen anderer Substanzen (Schwefel und $C_2H_4S_2$) gemengt sein könne (Ann. Chem. 1840, Bd. 36 S. 321).

Unter letzterem ist ohne Zweifel das hier vorliegende Tetrasulfid zu verstehen, über welches aber weitere Beobachtungen nicht vorliegen.

In unreinem Zustande haben diesen Körper jedesfalls Alle in Händen gehabt, welche mit Aethylenmercaptan experimentirten.

Zur Gewinnung des ziemlich reinen Körpers verfährt man in folgender Weise:

In eine im Becherglase befindliche Lösung von 20 gr Mercaptan in 150 Ccm Chloroform wird die berechnete Menge an 5%igem Bromchloroform auf einmal eingegossen; die anfangs rothbraune Flüssigkeit beginnt alsbald sich zu entfärben, indem immense Ströme von Bromwasserstoff entweichen und das Tetrasulfid sich als gelblich weisse, amorphe Massen abscheidet. Man setzt nun 150 Ccm 96 % Alcohol zu, welcher unter Entfärbung sofort alles Sulfid ausfällt.

Das durch Abpressen erhaltene Produkt ist zunächst schwach bromhaltig und wird zur Entfernung desselben wiederholt mit einem Gemisch aus Alcohol und Chloroform mehrere Stunden im Sieden erhalten, dann ausgewaschen und getrocknet. Analyse:

---

[1]) Ber. d. D. Chem. Ges. XX, 460.

[2]) Ibid. XX, S. 2079.

Berechnet:			Gefunden:		
C_4	48	26,09	26,15	—	— pCt.
H_8	8	4,35	4,13	—	— „
S_4	128	69,56	—	69,50	70,03 „
	184				

Chlor und Jod — letzteres etwas langsamer — wirken wie Brom auf das Mercaptan ein.

Wird eine alcal. Lösung von Aethylenmercaptan der Einwirkung der Luft ausgesetzt, so tritt die (schon erwähnte) Oxydation derselben fast sofort ein. Die anfangs klare und farblose Flüssigkeit beginnt sich zu trüben, die an der Oberfläche sich bildende weisse Haut sinkt zu Boden, eine weitere folgt und in kurzer Zeit ist das gesammte Mercaptan in eine festweiche schmierige, aus einem Gemenge schwefelhaltiger Verbindungen bestehende Masse verwandelt.

Diese Massen geben nach dem Auswaschen mit Wasser und successivem Auskochen mit Alcohol, Chloroform und Aether ziemlich reines Tetrasulfid als ein fast weisses, lockeres Pulver, während die anderen schwefelhaltigen Körper durch die genannten Lösungsmittel entfernt werden.

Die langsame Oxydation einer ammoniakalischen Lösung von Aethylenmercaptan durch Einwirkung der Luft verläuft anscheinend in derselben Weise, wie die der Lösungen in Aetzalcalien.

R. Otto[1]) hat dabei die Bildung sauerstoff- und schwefelhaltiger Produkte beobachtet und Mittheilungen über diese Einwirkung in Aussicht gestellt, welche letztere aus diesem Grunde nicht genauer verfolgt wurde.

Auch conc. Schwefelsäure wirkt unter starker Erwärmung oxydirend auf das Mercaptan, wobei Diäthylentetrasulfid gebildet wird.

Aber auch bei vielen anderen Reaktionen, bei welchen die Bildung des Tetrasulfids nicht in Aussicht genommen war, fand dieselbe oft glatt statt.

Hierher gehört die Einwirkung des Sulfurylchlorid: SO_2Cl_2 auf Aethylenmercaptan, welche unter stürmischer Reaktion glatt zur Bildung des Tetrasulfids führt. Die Einwirkung des Sulfurylchlorids ist eine so heftige, dass man zweckmässig dabei das Mercaptan mit der zehnfachen Menge Benzol verdünnt. Sie verläuft im Uebrigen hier genau so wie bei den einwerthigen Mercaptanen, vergl. Courant und von Richter: Ber. d. D. Chem. Ges. 18. S. 3178. Bemerkenswerth ist ferner die Einwirkung von Hydroxylamin auf Aethylenmercaptan, das in dieser Hinsicht sich wieder ebenso verhält, wie einwerthige Mercaptane.

Das Hydroxylamin wirkt hierbei als kräftiges Oxydationsmittel, indem es selbst in Ammoniak verwandelt wird.

---

[1]) Ber. d. D. Chem. Ges. XX, S. 2083.

Die Umsetzung ist folgende:

$$2\ \begin{matrix}CH_2\ SH\\ |\\ CH_2\ SH\end{matrix} + NH_2\ OH = \begin{matrix}CH_2 - S - S - CH_2\\ |\qquad\qquad |\\ CH_2 - S - S - CH_2\end{matrix} + H_2O + NH_3.$$

Aethylenmercaptan wird in Natronlauge gelöst, eine alcal. Lösung einer äquivalenten, etwas überschüssigen Menge von salzsaurem Hydroxylamin zugesetzt, die entstehende schwache Trübung durch weiteren Zusatz von Natronlauge beseitigt, die so erhaltene klare und farblose Flüssigkeit bis zum eben beginnenden Sieden erhitzt und zur Beobachtung der bald eintretenden Reaktion bei Seite gestellt.

Nach wenigen Secunden wird die ganze Flüssigkeitsäule plötzlich milchig trübe; es beginnt eine stürmische Entwicklung von Ammoniakgas und alsbald sammelt sich das Reaktionsprodukt als ein leichter voluminöser, rein weisser Schaum auf der Oberfläche an.

Die mit Wasser ausgewaschene Substanz giebt an Alkohol, Aether, Chloroform, Petroläther, Eisessig und Benzol nichts Lösliches ab und stellt nach dem Trocknen ein schneeweisses, sehr leichtes, amorphes Pulver dar, welches beim Erhitzen bei 141° sintert und bei 151–152° zu einer farblosen Flüssigkeit schmilzt. Analyse:

	Berechnet:		Gefunden:				
S_4	48	26,09	26,61	26,20	—	—	pCt.
H_8	8	4,35	4,76	4,41	—	—	„
C_4	128	69,56	—	—	69,86	69,79	„
	184						

Der erhaltene Körper stellt somit ganz reines Diäthylentetrasulfid dar.

Die auf die früher beschriebene Weisen dargestellten Präparate des Diäthylentetrasulfids enthielten, trotzdem die Analysen z. B. sehr gut stimmende Werthe lieferten, doch noch kleine Beimengungen, welche bewirken, dass schon beim Schmelzen des Tetrasulfids geringe Zersetzung eintritt.

Meine Beobachtungen über den Schmelzpunkt des Diäthylentetrasulfids stimmen nunmehr fast überein mit den Angaben von R. Otto und A. Rössing, welche den Schmelzpunkt ihres Präparates bei 148 bis 151° fanden.

Auf einwerthige Mercaptane = Aethyl- und Phenylmercaptan = ferner auf Thioresorcin wirkt das Hydroxylamin in alcal. Lösung genau in derselben Weise.

Der analoge Verlauf der Reaktion wurde durch die Charakterisirung der entstehenden Disulfide nachgewiesen.

Das Diäthylentetrasulfid stellt in reinem Zustande ein schneeweisses, lockeres, amorphes, geruchloses Pulver dar, welches bei 151—152° schmilzt; bei weiterem Erhitzen tritt oberhalb 200° schwache Gelbfärbung ein, bei höheren Temperaturen Verkohlung unter vollständiger Zersetzung.

In den gewöhnlichen Lösungsmitteln ist dasselbe so gut wie un-

löslich; nur Schwefelkohlenstoff nimmt beim längeren Sieden minimale Mengen desselben auf.

Es bleibt beim Erhitzen für sich bei 200° unzersetzt, es verhält sich also anders, als das polymere Aethylensulfid (das spaltbare Polymere des Diäthylendisulfid), welches wie Mansfeld gezeigt hat, beim Erhitzen mit Phenol in das Diäthylendisulfid [1]) gespalten wird.

Das Tetrasulfid kann längere Zeit mit Phenol erhitzt werden, ohne Veränderung zu erleiden; dasselbe löst sich bei 130° im Phenol klar und farblos auf. Nach dem Erhitzen wurde aus dieser Lösung — nach Entfernung des Phenols mit Wasser und Kalilauge — die unveränderte Substanz wiedergewonnen.

Mit Brom giebt das Diäthylentetrasulfid ein Additionsprodukt — wohlausgebildete braunrothe, aber unbeständige Krystalle, welche zur Erkennung und zum Nachweis des Sulfids sehr geeignet sind.

Uebergiesst man das Sulfid mit wenig trockenem Brom (wobei starke Erwärmung eintritt) und kühlt ab, so erhält man einen Krystallbrei von dunkelrothen, vollkommen ausgebildeten Prismen, welche bei auffallendem Lichte schwarzbraun erscheinen. Dieselben halten sich in der Kälte bei Abschluss von Luft und besonders von Feuchtigkeit kurze Zeit unverändert und lassen sich, bei gewöhnlicher Temperatur geschmolzen, durch Einstellen in Eis wenige Male wiederum zum Erstarren bringen; von Chloroform, auch von überschüssigem Brom werden sie leicht gelöst.

Diese Lösungen zersetzen sich, selbst bei Vermeidung von Feuchtigkeit, sehr rasch, wobei reichliche Mengen von Bromwasserstoff entwickelt und schmierige, gelbbraune Massen abgeschieden werden, welche eines einheitlichen Charakters entbehren.

Es liegt somit ein Additionsprodukt vor, charakterisirt durch seine dunkle Farbe, sowie durch den Umstand, dass Bromwasserstoff stets erst beim Zerfall des Körpers gebildet wird.

Zur Ermittelung des Bromgehaltes dieser Krystalle wurde in folgender Weise verfahren:

Eine abgewogene Menge Diäthylentetrasulfid wurde in einem tarirten, gut verschlossenen, weithalsigen Glasgefässe mit überschüssigem Brom versetzt und in einer Kältemischung zum Erstarren gebracht; alsdann wurde das Gefäss gut abgetrocknet, in schiefer Lage in einen Schwefelsäure-Exsiccator gestellt, welcher zur Aufsaugung des Broms grössere Mengen mit Paraffin getränkte Baumwolle enthielt, in diesem geöffnet und das überschüssige Brom zur Verdunstung gebracht.

Wenn kein Bromdampf mehr auftrat, wurde das Gefäss schnell geschlossen und gewogen; die Gewichtszunahme ergibt die im festen Zustande angelagerte Menge Brom.

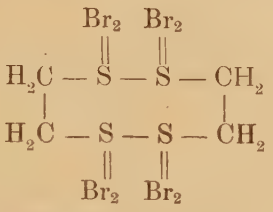
Ein so ausgeführter Versuch zeigte, dass 0,4645 gr Diäthylentetrasulfid 1,6235 gr Brom addirten; das Gewicht des Additionsproduktes blieb

[1]) Zweckmässiger würde man das Diäthylendisulfid wohl als „Dupläthylensulfid" bezeichnen, da es doch das verdoppelte Aethylensulfid darstellt.

constant, nachdem die Krystalle in dem Glasgefässe vorsichtig geschmolzen wurden und das Gefäss im Exsiccator wieder erkaltet war.

Dieser Versuch ergiebt genau, dass 4 Mol. Brom an ein Mol. des Tetrasulfids $C_4H_8S_4$ angelagert werden.

Seine Constitution wird wahrscheinlich durch folgende Formel bezeichnet:



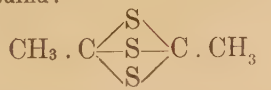
Sämmtliche auf die eine oder andere Weise dargestellten Diäthylentetrasulfide geben (vorausgesetzt, dass dieselben vollkommen trocken sind) mit Brom beim Abkühlen dieses gut krystallisirende Additionsprodukt, welches wegen seiner charakteristischen Form und Eigenschaften als sicheres Reagens zur Erkennung dieser Körper dienen kann.

In conc. Schwefelsäure löst sich das Diäthylentetrasulfid langsam aber vollkommen klar und farblos auf; beim Stehen bei gew. Temp. wird diese Lösung von oben her allmählig grünlich, dann gelbgrün, zuletzt braun und braunschwarz; beim Erwärmen wird die anfangs farblose Lösung grünlich, dann schnell tiefgrün und bei weiterem Erhitzen tritt unter Einwirkung von SO_2 Zersetzung ein.

Eine Oxydation durch Kaliumpermanganat konnte in alcal. wie in saurer Mischung nicht erzielt worden.

Dagegen gelingt, wie vor kurzem R. Otto und A. Rössing (loc. cit.) gezeigt haben, leicht die Oxydation mit Salpetersäure. Dabei entsteht die Aethylendisulfosäure, die beim Verdunsten der salpetersauren Lösung als strahlig krystallinische Masse zurückbleibt.

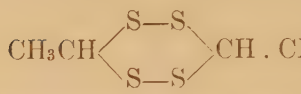
Das Diäthylentetrasulfid gehört zu den schwefelreichsten organ. Verbindungen, welche man bis jetzt kennt. Durch seine vollständige Unlöslichkeit unterscheidet es sich von dem von J. Bongartz[1]) beschriebenen Aethenyltrisulfid:



sowie auch hinsichtlich seines Verhaltens bei der Oxydation von dem von Dr. C. Werner angeführten Aethylentrisulfid: $C_4H_8S_3$ (s. oben) erheblich.

[1]) J. Bongartz: „Ueber Aethenyltrisulfid", Ber. d. D. Chem. Ges. XIX S. 2182.

Diäthylidentetrasulfid:



Da das Diäthylentetrasulfid ein, wie gezeigt wurde, sehr beständiger Körper ist, schien es mir von Interesse, zu versuchen, ob man die ihm isomere Verbindung, das Diäthylidentetrasulfid, darstellen könne.

Da nun das zweiwerthige Mercaptan des Aethylidens nicht bekannt ist, musste man zu diesem Zwecke ausgehen von einer Substanz, welche das genannte zweiwerthige Mercaptan bei der Zersetzung liefern konnte.

Als ein solcher Körper schien das Thialdin geeignet. In der That gelang es mir durch gelinde Oxydation desselben mit einer schwachen Jodlösung das gesuchte isomere Tetrasulfid darzustellen.

Eine kurze Abhandlung über diesen Körper wurde in den Ber. d. D. Chem. Ges. XX S. 464 publicirt.

In conc. Schwefelsäure löst sich das Diäthylidentetrasulfid nur schwierig; langsam, aber vollkommen in CS_2, welch' letztere Lösung beim Abdunsten die unveränderte Substanz hinterlässt.

Dasselbe ist leichter zersetzlich als die Aethylenverbindung; mit Brom giebt es ein nicht krystallisirendes Additionsprodukt, das leicht zerfällt.

Conc. Salpetersäure bewirkt stürmische Zersetzung, wobei in der anfangs grünlichen, zuletzt gelblichen Lösung nur Schwefelsäure enthalten ist.

Aethylidendisulfosäure wird hierbei nicht gebildet.

III.

Ueber Verbindungen des Aethylenmercaptans mit Aldehyden.

Die Aldehyde treten mit dem Aethylenmercaptan leichter in Reaktion als mit einwerthigen Mercaptanen[1]) und leichter als mit der Thioglycolsäure.

Letztere vereinigt sich mit manchen Aldehyden beim schwachen Erwärmen unter Austritt von Wasser, wobei die von Bongartz[2]) beschriebenen Verbindungen gebildet werden.

---

[1]) Vergl. E. Baumann, Ber. d. D. Chem. Ges. XVIII 258, 884 und R. Escales und E. Baumann, ibid. XIX 1787.

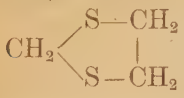
[2]) J. Bongartz, Inaug. Dissert. Erlangen 1887.

Mischt man Aethylenmercaptan mit irgend einem Aldehyd der Sumpfgasreihe, so tritt immer Erwärmung ein, indem zunächst Additionsprodukte der Aldehyde und des Mercaptans gebildet werden; durch die Erwärmung wird in vielen Fällen die Reaktion weiter geführt, indem unter Austritt von Wasser Aethylenmercaptale entstehen; in anderen Fällen — bei den aromatischen Aldehyden — genügt die bei der Addition des Aldehyds und des Mercaptans producirte Wärme nicht, um die Wasserabspaltung herbeizuführen; alsdann ist es nöthig, die Mischung bis zum Sieden zu erhitzen, worauf sich die Condensation in wenigen Augenblicken unter Trübung vollzieht.

Die Aethylenmercaptale sind Substitutionsprodukte des Methylenäthylendisulfids oder Methylenäthylenmercaptals.

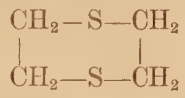
Sie unterscheiden sich von den bisher bekannten Mercaptalen durch ihre Constitution, insofern sie geschlossene Ringe von drei Kohlenstoff- und zwei Schwefelatomen darstellen.

In näherer Beziehung stehen dieselben zum Diäthylendisulfid, von welchem sie durch das Fehlen einer CH_2gruppe verschieden sind. Diese Beziehungen lassen die nachstehenden Formeln ohne Weiteres erkennen:



Methylenäthylendisulfid.

Aethylenmercaptale.



Diäthylendisulfid.

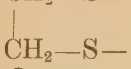
Die Aethylenmercaptale zeigen gegen Säuren und Alcalien dieselbe Beständigkeit wie die schon bekannten Mercaptale.

Bei der Einwirkung von Oxydationsmitteln sind sie aber weniger beständig als die letzteren, während ihre Constitution eher auf eine grössere Stabilität hinweisen würde.

Die meisten Aethylenmercaptale der Fettreihe lassen sich zwar zu Disulfonen oxydiren, allein die Ausbeute an letzteren ist wesentlich geringer als bei den entsprechenden Derivaten einwerthiger Mercaptane. Das Aethylenmercaptal des Glyoxals liefert bei der Oxydation gar kein entsprechendes Sulfon, sondern nur Aethylendisulfosäure.

Ganz ähnlich verhalten sich die Aethylenmercaptale der aromatischen Reihe. Es ist bisher nicht gelungen, diese Körper in die entsprechenden Disulfone überzuführen.

Diese Verbindungen, deren einfachster Repräsentant das Benzylidenäthylendisulfid ist, zeigen auch ein sehr bemerkenswerthes Verhalten bei der Einwirkung von Brom, bei welcher regelmässig eine Abspaltung des Restes:



eintritt. Hierdurch sind diese Letzteren verschieden von den Aethylenmercaptalen der Fettaldehyde, welche durch Brom nicht in gleicher Weise gespalten werden.

Diese geben mit Brom zunächst Additionsprodukte, welche indessen sehr zersetzlich sind; von diesen Bromverbindungen wurde bis jetzt nur diejenige des Propylidenäthylendisulfids in freiem Zustande beobachtet.

Auch die Additionsprodukte sämmtlicher Aethylenmercaptale mit Jodmethyl und Jodäthyl, welche meist gut krystallisiren, sind sehr leicht zersetzlich; ich habe diese Körper desshalb nicht weiter untersucht, weil V. Meyer und seine Schüler noch mit Arbeiten über die entsprechenden Verbindungen, welche vom Diäthylendisulfid sich ableiten, beschäftigt sind.

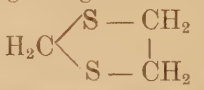
Die Aethylenmercaptale sind theils flüssige, theils feste Körper, letztere sind ausgezeichnet durch ihre grosse Krystallisationsfähigkeit.

Die flüssigen Aethylenmercaptale sind meist ohne Zersetzung flüchtig und destilliren dann unzersetzt innerhalb eines Temperaturgrades. Sie unterscheiden sich dadurch von den entsprechenden Abkömmlingen des Aethyl- und des Phenylmercaptans, welche nicht ohne theilweise Zersetzung flüchtig sind und desshalb meist keinen constanten Siedepunkt besitzen.

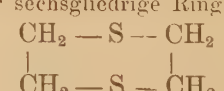
Durch Salpetersäure werden die Aethylenmercaptale stürmisch zersetzt; dabei entstehen keine Disulfone. Wo letztere überhaupt gewonnen werden können, erhält man sie aus den Mercaptalen durch Oxydation mit Permanganat.

In dieser Hinsicht zeigen die hier vorliegenden Körper auch geringere Beständigkeit als das ihnen verwandte Diäthylendisulfid, welches, wie Crafts[1]) beobachtet hat, durch Salpetersäure zu dem Disulfon oxydirt wird.

Aus diesem Verhalten und aus der leichten Spaltbarkeit der aromatischen Aethylenmercaptale durch Brom kann man wohl den Schluss ziehen, dass der fünfgliederige Ring:

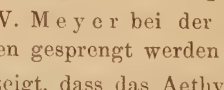


weniger stabil ist, als der sechsgliedrige Ring des Diäthylendisulfids:



obwohl auch dieser, wie V. Meyer bei der Bildung der Sulfurane gezeigt hat, unter Umständen gesprengt werden kann.

R. Otto[2]) hat gezeigt, dass das Aethylendiphenyldisulfon:



beim Kochen mit Alcalien glatt verseift wird, so zwar, dass Benzolsulfinsäure und Phenylsulfonäthylalcohol gebildet werden.

[1]) Ann. d. Chem. 125; 124.

[2]) Ber. d. D. Chem. Ges. XVIII, Bd. III, S. 66.

Hierzu steht im scharfen Gegensatze das Verhalten der von E. Baumann dargestellten Disulfone, welche die beiden Sulfongruppen an einem Kohlenstoffatom gebunden enthalten.

Letztere werden weder durch Säuren noch durch Alcalien verseift.

Die von mir dargestellten Disulfone, welche nach ihrer Constitution mehr den Disulfonen von E. Baumann ähnlich sind, sind gegen Säuren so beständig wie alle Sulfone; man kann sie in conc. Schwefelsäure oder Salpetersäure auflösen, ohne dass sie Veränderung erleiden.

Durch Alcalien aber werden sie sämmtlich verseift, wobei tiefgehende Zersetzungen stattfinden.

Unter den Verseifungsprodukten findet man in mehr oder weniger reichlicher Menge Schwefelsäure; dieser Process geht also zugleich mit einer Oxydation vor sich.

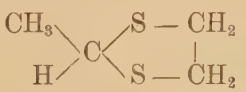
Aus diesem Grunde hat der Verlauf dieses bemerkenswerthen Verseifungsprocesses von mir noch nicht genügend aufgeklärt werden können.

Der Darstellung des Methylenäthylendisulfids, des einfachsten der hierher gehörigen Körper, haben sich Schwierigkeiten in den Weg gestellt, welche bisher nicht beseitigt werden konnten.

Versuche, diesen Körper durch Einwirkung von Methylenchlorid oder — jodid auf Aethylenmercaptan oder ein Mercaptid zu bereiten, haben merkwürdigerweise nicht zu dem gewünschten Resultate geführt, wenigstens entstanden hierbei so viele Nebenprodukte, dass der gesuchte Körper nicht rein gewonnen werden konnte.

Dagegen gelingt es leicht, den entsprechenden Körper aus der zweiten C-Reihe durch Einwirkung von Glyoxal auf Aethylenmercaptan rein darzustellen.

Aethylidenäthylendisulfid:



Acetaldehyd und Aethylenmercaptan vereinigen sich unter bedeutender Temperaturerhöhung; beim Mischen grösserer Mengen auf einmal steigt die Temperatur sogar bis über 80°; der Aldehyd geräth in lebhaftes Sieden, wobei zuweilen die ganze Masse aus dem Gefässe herausgeschleudert wird.

Kühlt man indessen das Mercaptan stark ab und fügt die berechnete Menge an Aldehyd nach und nach hinzu, so erhält man leicht das Additionsprodukt, eine klare, ölige Flüssigkeit, welche beim Kochen mit Wasser oder verdünnten Alcalien in ihre Bestandtheile zerfällt.

Zur Darstellung des Condensationsproduktes leitet man in die oben erhaltene klare Flüssigkeit Salzsäuregas; bei der Berührung desselben mit der Flüssigkeitsoberfläche tritt sofort die Reaktion unter Trübung der ganzen Masse und unter erneuerter Wärmeentwicklung ein: die Einwirkung ist nach wenigen Minuten beendet.

Das Reaktionsgemisch — ein durch Wassertröpfchen getrübtes Oel — wird nach Zusatz von überschüssiger Natronlauge durch Wasserdämpfe übergetrieben, vom wässrigen Destillate getrennt und über Schwefelsäure getrocknet.

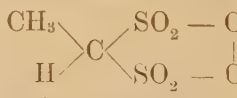
Das so gewonnene Aethylidenäthylendisulfid stellt ein farbloses, angenehm riechendes Oel dar, welches zwischen 172 und 173° unzersetzt destillirt.

Bei längerem Stehen färbt es sich schwach gelblich. Mit Alcohol, Aether u. s. w. ist es in jedem Verhältniss mischbar.

Zur Darstellung der Disulfone werden die Aethylenmercaptale der Fettreihe unter starkem Schütteln mit 5procentiger Kaliumpermanganatlösung in der bekannten Weise oxydirt, wobei die Reaktion der Flüssigkeit stets schwach sauer erhalten wird.

Tritt keine Entfärbung der Chamäleonlösung mehr ein, so wird von dem ausgeschiedenen Braunstein abfiltrirt und letzterer mit einem geeigneten Lösungsmittel extrahirt. Durch Verdunsten dieser Lösungen gewinnt man die grössere Menge des Oxydationsproduktes als eine fast reine Krystallmasse; ein kleinerer Theil desselben findet sich häufig in dem wässrigen Filtrate gelöst und wird aus diesem durch Eindampfen und Umkrystallisiren leicht erhalten.

Aethylidenäthylendisulfon:



Im Verhältnisss zu den angewandten Quantitäten an Aethylidenäthylendisulfid war die Ausbeute bei allen Oxydationsversuchen nur gering; das Disulfon wurde dem Braunstein durch wiederholtes Auskochen mit alcohol. Aether entzogen.

Dasselbe ist in Wasser sehr schwer lösslich und kann durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser leicht in zolllangen Nadeln erhalten werden. Analyse:

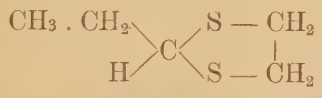
	Berechnet:		Gefunden:	
C_4	48	26,09	26,23	— pCt.
H_8	8	4,35	4,98	— „
S_2	64	34,78	—	34,61 „
O_4	64	34,78	—	— „
	184			

Das Aethylidenäthylendisulfon schmilzt bei 198° und ist bei weiterem vorsichtigen Erhitzen unzersetzt flüchtig. Conc. Schwefelsäure löst dasselbe in der Kälte farblos auf, selbst beim längeren Kochen tritt keine Zersetzung ein. Aus der farblos bleibenden Lösung erhält man beim Verdünnen mit Wasser wieder die unveränderte Substanz.

Rauchende Salpetersäure wirkt nur beim Erwärmen, conc. Salpetersäure erst nach längerem Kochen zersetzend auf das Disulfon ein.

Es ist schwerlöslich in Alcohol oder Aether, etwas leichter in einem Gemisch beider, ebenso in Chloroform.

Propylidenäthylendisulfid:



Das Aethylenmercaptal des Propylaldehyds entsteht direkt beim Mischen der reinen Substanzen; bringt man dieselben in äquivalenten Quantitäten zusammen, so tritt ebenso wie beim Acetaldehyd stürmische Reaktion ein; die Einwirkung geht hier jedoch gleich weiter, die Mischung wird nach wenigen Augenblicken trübe, wobei sich unter Austritt von Wasser direkt das Condensationsprodukt bildet.

Die Isolirung desselben geschieht in analoger Weise wie oben schon beschrieben.

Das Propylidenäthylendisulfid ist ein schweres, farbloses, unzersetzt zwischen 191 und 192° siedendes Oel; sein Geruch ist — gleich nach der Destillation — angenehm aromatisch und erinnert an Anisöl.

An der Luft färbt es sich allmählig gelb.

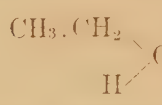
Conc. Schwefelsäure löst das Sulfid mit gelblicher Farbe; beim Erwärmen wird diese Lösung anfangs roth, dann braun und zersetzt sich schliesslich unter Braunschwarzfärbung.

Mit Brom reagirt das in Chloroform gelöste Sulfid sehr energisch; aus der Lösung scheiden sich alsbald kleine glänzende, fuchsinähnliche Kryställchen aus, welcher sich unter theilweiser Zersetzung und unter geringer Abspaltung von HBr in Alcohol mit dunkelkirschrother Farbe lösen und unter geeigneten, noch nicht näher untersuchten, Bedingungen Wasser rosa färben; durch Chlorwasser wird diese rosa Färbung in eine hellgrüne verwandelt, während sie auf Zusatz von Säuren oder Alcalien verschwindet.

Beim Verdunsten der mit Brom versetzten Chloroformlösung hinterbleiben unter reichlichem Entströmen von Bromwasserstoff schmierige Zersetzungsprodukte, die eines einheitlichen Charakters entbehren.

Durch Oxydation des Propylidenäthylendisulfids in saurer Mischung erhält man das:

Propylidenäthylendisulfon.



Die Ausbeuten an diesem Sulfon waren etwas günstiger als die von Aethylidenäthylendisulfon: diese Thatsache steht im Einklange mit der grösseren Löslichkeit des vorliegenden Disulfons in Wasser.

Als Extractionsmittel wurde Aether verwendet; das rohe Oxydationsprodukt wurde durch Umkrystallisiren aus Aether und zuletzt aus heissem Wasser rein erhalten: es krystallisirt in kleinen Nadeln. Analyse:

	Berechnet:		Gefunden:		
C_5	60	30,30	30,17	—	pCt.
H_{10}	10	5,06	5,04	—	„
S_2	64	32,32	—	32,39	„
O_4	64	32,32	—	—	„
	198				

Das Propylidenäthylendisulfon schmilzt bei 124°; es ist in Benzol, Aether, Eisessig und Chloroform leicht löslich, etwas schwieriger in Wasser, Alcohol oder Amylalcohol, fast unlöslich in Petroläther.

In conc. Schwefelsäure lösen sich die Krystalle leicht auf; selbst längeres Kochen dieser Lösung bewirkt keine Zersetzung; nach Verdünnen mit Wasser lässt sich das unveränderte Disulfon wieder gewinnen.

Valeraldelyd

verhält sich dem Aethylenmercaptan gegenüber ganz analog wie Propylaldehyd; beim Mischen der beiden Körper in chem. reinem Zustande tritt unter starker Erhitzung auch hier Wasser aus, indem sich sofort das entsprechende Condensationsprodukt bildet.

Dasselbe wurde nicht näher untersucht.

Ein sehr energisches Vereinigungsbestreben zeigt das Aethylenmercaptan zu dem Trichloraldehyd, dem Chloral; die beim Mischen von frisch destillirten Chloral und Aethylenmercaptan entstehende Erhitzung ist so beträchtlich, dass sich das Reaktionsprodukt unter theilweiser Zersetzung gelb färbt.

Bei vorsichtigem Mischen äquivalenter Mengen unter starker Kühlung verläuft die Reaktion weniger stürmisch; die Flüssigkeit erstarrt alsbald zu einer Krystallmasse, welche — durch Abpressen zwischen Fliesspapier gereinigt — durch wiederholtes Umkrystallisiren aus einem Gemisch von

absolut. Alcohol und Petroläther leicht in prachtvoll seidenglänzenden Blättchen erhalten wird.

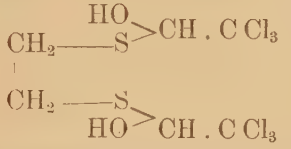
0,2264 gr derselben ergaben bei der Analyse:

0,1566 gr CO_2 = 0,0428 gr C = 18,87 pCt.

0,0458 gr H_2O = 0,0051 gr H = 2,25 „

Die so erhaltenen Procentzahlen stimmen mit den von der Formel: $C_6 H_6 S_2 O_2 Cl_6$ verlangten überein und ist somit unsere Substanz ein aus einem Mol. Mercaptan und 2 Mol. Chloral gebildetes Additionsprodukt, das:

Dichloral-Aethylenmercaptan:



dessen procent. Zusammensetzung 18,51 pCt. C und 2,05 pCt. H erfordert.

Dasselbe schmilzt bei 116°; beim weiteren Erhitzen färbt es sich braunroth, wobei die Zersetzung beginnt. Beim Lösen in Wasser findet schon bei gewöhnlicher Temperatur Zerfall in die beiden Bestandtheile statt.

Dieses Additionsprodukt erhält man stets, gleichgültig in welchen Mengenverhältnissen man das Chloral und Mercaptan auf einander einwirken lässt.

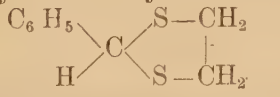
Versucht man durch Einwirkung von Salzsäuregas oder Chlorzink auf dieses Additionsprodukt eine Condensation zu erzielen, so finden stets weitere Wasserabspaltungen statt; es resultiren hierbei rothbraune oder dunkel gefärbte Zersetzungsprodukte.

Beim Erhitzen mit Chlorzink tritt unter Austritt von H_2S und HCl theilweise Verkohlung ein.

Das Dichloral-Aethylenmercaptan löst sich in conc. Schwefelsäure in der Kälte farblos, beim Erwärmen mit grüner Farbe; diese letztere wird unter Abspaltung von SO_2 alsbald gelbbraun.

Conc. Salpetersäure wirkt nur langsam auf dasselbe ein, schneller beim Erwärmen.

Benzylidenäthylendisulfid.



Mit den aromatischen Aldehyden vereinigt sich das Aethylenmercaptan unter starker Erwärmung zu Additionsverbindungen, welche sich beim Erhitzen bis zum Sieden sofort condensiren.

Das Reaktionsprodukt wird mit Wasser abgewaschen, das überschüssige Mercaptan mit Wasserdämpfen abgetrieben und das im Kolben zurückbleibende trübe Oel über Schwefelsäure getrocknet.

Das aus reinem Benzaldehyd und Aethylenmercaptan auf diese Weise gewonnene Condensationsprodukt konnte wegen seiner Leichtlöslichkeit und seines sehr niedrigen Schmelzpunktes nur schwierig zur Krystallisation gebracht werden. Erst nach vielem Bemühen wurde dies Ziel erreicht, die schmierige Krystallmasse zwischen sehr kaltem Fliesspapier in der Kälte wiederholt abgepresst und aus Chloroform umkrystallisirt.
Analyse:

Berechnet:			Gefunden:				
C_9	108	59,34	59,12	59,08	—	—	pCt.
H_{10}	10	5,49	5,24	5,53	—	—	„
S_2	64	35,17	—	—	34,59	35,34	„
	182						

Das Benzylidenäthylendisulfid stellt farblose, bis zu mehreren Zoll lange, prismatische, im Aussehen sehr an den Harnstoff erinnernde, Krystalle dar, welche schon bei 29° (uncorr.) schmelzen. Sie sind in Chloroform leicht, in Alcohol, Aether, Petroläther, Benzol u. s. w. äusserst leicht löslich.

In conc. Schwefelsäure löst sich das Sulfid mit intensiv orangegelber Farbe, welche beim Erwärmen unter Abspaltung von SO_2 braun wird.

Brom spaltet dasselbe, ebenso wie die anderen hierhin gehörenden Disulfide (der aromatischen Reihe), in Diäthylentetrasulfid und bromhaltige Derivate des betr. Aldehyds.

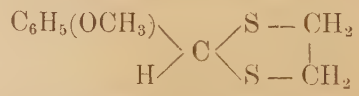
Diese Zersetzung verläuft quantitativ; man führt sie am besten mit den in Chloroform gelösten Substanzen aus.

So wurden u. A. aus 2 gr des Benzylidenäthylendisulfids 0,97 gr Tetrasulfid gewonnen, somit fast quantitative Ausbeute, da sich nach der Theorie 1,01 gr berechnen.

Die Analysen dieser Substanz bewiesen ihre Identität mit dem genannten Tetrasulfid.

Berechnet:			Gefunden:				
C_4	48	26,09	25,87	25,84	—	—	pCt.
H_8	8	4,35	4,14	4,33	—	—	„
S_4	128	69,56	—	—	69,91	—	„
	184						

Methyl-p-oxybenzylidenäthylendisulfid:



Das Additionsprodukt aus Anisaldehyd und Aethylenmercaptan entsteht beim Mischen dieser Substanzen unter Austritt von Wärme; erhitzt man dasselbe bis zum eben beginnenden Sieden, so tritt die Reak-

tion plötzlich unter Trübung ein; das Condensationsprodukt erstarrt beim Abkühlen zu einer festen Krystallmasse.

Nach einmaligem Umkrystallisiren erhält man den Körper rein in Form farbloser, zu Büscheln vereinigter Nadeln, welche bei 64—65° schmelzen. Analyse:

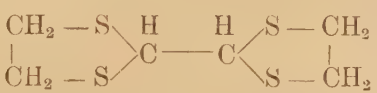
	Berechnet:		Gefunden:		
C_{10}	120	56,60	56,84	—	pCt.
H_{12}	12	5,66	5,95	—	„
S_2	64	30,19	—	30,33	„
O	16	7,55	—	—	„
	212				

Das Methylparaoxybenzylidenäthylendisulfid ist in Aether, Petroläther und Chloroform sehr leicht löslich, etwas schwieriger in Alcohol.

Von conc. Schwefelsäure wird dasselbe mit anfangs tief orangegelber, dann rothgelber Farbe gelöst.

Auf Salicylaldehyd und o-Nitrobenzaldehyd wirkt das Aethylenmercaptan in analoger Weise wie auf Benzaldehyd; beim Mischen der genannten Substanzen bilden sich unter starker Erwärmung Additionsverbindungen, welche sich beim weiteren Erhitzen alsbald unter Austritt von Wasser condensiren.

Glyoxaläthylenmercaptal:



Zur Darstellung dieses Körpers wurde das Glyoxal aus seiner Natriumbisulfitverbindung zunächst in folgender Weise isolirt.

Je 100 gr derselben wurden, fein gepulvert, nach und nach in mässig verdünnte Schwefelsäure eingetragen (in einer geräumigen Porzellanschale unter beständigem Erhitzen auf dem Wasserbade), das Gemisch nach völligem Austreiben des Schwefeldioxyd mit Wasser verdünnt und mit Baryumcarbonat nahezu neutralisirt und abfiltrirt.

Alsdann wurde das schwach saure Filtrat schnell möglichst eingemengt, die dicke Salzlauge durch wenig Aether zum Erstarren gebracht. der Salzbrei mit trockenem Sand vermischt und wiederholt mit siedendem Aether extrahirt.

Die ätherischen Lösungen hinterliessen nach dem Abdunsten das unreine Glyoxal als ein dickes braunes Oel.

Berechnete Mengen des so gewonnenen Glyoxals und Aethylenmercaptan wurden nunmehr schwach erwärmt und mit Chlorzink versetzt; die unter starker Wärmeentwicklung eintretende Reaktion wird durch kurzes Erhitzen beendigt.

Das Reaktionsprodukt stellte eine braune bis schwarzbraune Masse dar, welche — wiederholt mit salzsäurehaltigem Wasser ausgekocht — sich allmälig entfärbte und einen festen Körper in schmutzig weisslichen, flockigen Massen zurückliess.

Aus diesen wurde nach Auswaschen mit heissem Wasser und wiederholtem Umkrystallisiren die gesuchte Substanz in reinem Zustande erhalten.

Auch aus der Sulfitverbindung direkt lässt sich dieser Körper leicht darstellen, wenn man dieselbe mit Aethylenmercaptan vermischt durch Chlorzink oder Schwefelsäure condensirt: die Ausbeute ist bei diesem rohen Verfahren natürlich sehr gering.

Das Condensationsprodukt stellt aus Alcohol umkrystallisirt, grosse flache, federfahnähnliche Blätter dar; aus Aether, in welchem es sich leicht löst, erhält man dasselbe in kleinen spitzen Nadeln. Analyse:

Berechnet:			Gefunden:	
C_6	72	34,29	34,47 —	pCt.
H_{10}	10	4,76	4,757 —	„
S_4	128	60,95	— 61,32	„
	210			

Das Glyoxal-Aethylenmercaptal ist gegen Säuren und Alcalien beständig: es schmilzt bei 133°; bei vorsichtigem weiteren Erhitzen lässt es sich unzersetzt sublimiren.

In Wasser ist das Sulfid so gut wie unlöslich, in conc. Schwefelsäure leicht löslich mit tiefgelber Farbe; beim Erwärmen geht diese Färbung in braunroth über, bei weiterem Erhitzen in braunschwarz unter Austritt von SO_2.

Rauchende Salpetersäure bewirkt stürmische Zersetzung unter reichlicher Bildung von Schwefelsäure.

Durch mässig concentrirte, mit Eisessig verdünnte, Salpetersäure, vorsichtig oxydirt, gelingt es leicht, dasselbe in Aethylendisulfosäure überzuführen.

IV.

Ueber Verbindungen des Aethylenmercaptans mit Ketonen.

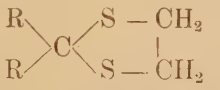
Das Aethylenmercaptan vereinigt sich mit den Ketonen weniger energisch als mit den Aldehyden, doch auch diesen gegenüber ist sein Vereinigungsbestreben weit stärker, als das der einwerthigen Mercaptane und der Thioglycolsäure.

Während die Letzteren sich beim Zusammenbringen mit Aceton selbst nach längerem Stehen nicht mehr erwärmen und somit keine Addi-

tionsprodukte bilden, vereinigt sich das Aethylenmercaptan mit dem genannten Keton unter starker Erwärmung. Benzophenon und Aethylenmercaptan bleiben ohne Einwirkung aufeinander, selbst wenn man das Benzophenon durch schwaches Erwärmen löst; analoges Verhalten zeigen die einwerthigen Mercaptane und die Thioglycolsäure.

Während indessen bei diesen zur Darstellung der Benzophenonmercaptole unter Anwendung von Condensationsmitteln ein mehr oder weniger starkes Erhitzen, bei der Thioglycolsäure sogar bis auf 150° erforderlich ist, vereinigt sich das Aethylenmercaptan mit dem Benzophenon bei Gegenwart von Chlorzink schon bei 50°.

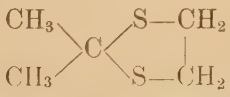
Die hierbei entstehenden Condensationsprodukte sind nach folgender Formel zusammengesetzt:



Auch hier zeigt sich die ringförmige Bindung im Allgemeinen sehr unbeständig; das Aethylenmercaptol des Acetons lässt sich zwar leicht durch Permanganat oxydiren und giebt hierbei sehr gute Ausbeuten an Disulfon, dagegen werden die sämmtlichen hierhin gehörenden Disulfide durch Salpetersäure leicht zersetzt.

Brom wirkt auf die in Chloroform gelösten Aethylenmercaptole in analoger Weise, wie auf die Aethylenmercaptale der aromatischen Aldehyde, indem es aus denselben das Diäthylentetrasulfid abspaltet.

Dimethylmethylenäthylendisulfid.



Das Additionsprodukt des Acetons und Aethylenmercaptans bildet sich beim Vermischen derselben unter starker Erwärmung; die Condensation tritt selbst beim Erhitzen nicht ein, leicht jedoch und unter erneuerter Wärmeentwicklung bei dem Behandeln mit Salzsäuregas.

Das Disulfid wird, da es leicht flüchtig ist, aus dem Reaktionsgemisch nach Uebersättigen mit Natronlauge durch Wasserdämpfe abgetrieben.

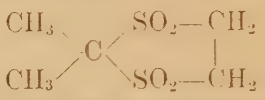
Es stellt nach dem Trocknen ein farbloses, schwachlichtbrechendes, bei 171° unzersetzt siedendes Oel dar, von angenehmem, aromatischem Geruch.

Beim Lösen in conc. Schwefelsäure werden schon in der Kälte geringe Mengen von SO_2 abgespalten; beim schwachen Erwärmen wird die anfangs farblose klare Lösung braun, dann schwarz, unter lebhafter Entwicklung von SO_2; conc. Salpetersäure bewirkt stürmische Zersetzung.

Durch Behandeln mit Kaliumpermanganat in saurer Lösung wird

dieses Disulfid leicht zu dem entsprechenden Disulfon oxydirt; die Ausbeuten an Sulfon waren stets sehr günstige.

Dimethylmethylenäthylendisulfon.



Man gewinnt dieses Disulfon durch Extraction des Oxydationsrückstandes mit alcol. Aether in Form kleiner Nädelchen.

Wiederholt aus heissem Wasser umkrystallisirt, stellt dasselbe dicke, bis zolllange Nadeln dar, welche bei 232° schmelzen. Analyse:

	Berechnet:		Gefunden:		
C_5	60	30,30	30,04	—	pCt.
H_{10}	10	5,06	5,24	—	„
S_2	64	32,32	—	32,08	„
O_4	64	32,32	—	—	„
	198				

Das Dimethylmethylenäthylendisulfon ist im Allgemeinen sehr beständig; es lässt sich in höherer Temperatur theilweise unzersetzt destilliren.

Conc. Salpetersäure löst dasselbe farblos auf, beim Verdünnen mit Wasser den intacten Körper wieder abscheidend, rauchende Salpetersäure bewirkt erst beim Kochen Zersetzung.

Seine Lösung in Brom lässt selbst nach längerem Sieden beim Abdunsten das unveränderte Sulfon zurück.

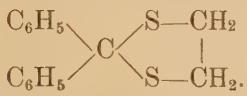
Die anfangs klare, farblose Lösung desselben in conc. Schwefelsäure nimmt beim schwachen Erwärmen eine bläulich-grüne Färbung an; diese wird beim Erhitzen gelb, indem SO_2 abgespalten wird.

Durch conc. Kalilauge wird das Dimethylmethylenäthylendisulfon, ganz analog den Disulfonen der Aethylenmercaptale, allmälig zersetzt.

Unter den Spaltungsprodukten konnten bis jetzt Aceton, sowie reichliche Mengen von Schwefelsäure nachgewiesen werden, ausserdem eine in Alcohol leicht lösliche Säure, welche bei der Reduction mit Zink und Salzsäure deutliche Reaktionen auf Mercaptan und Schwefelwasserstoff liefert.

Ob hier die bis jetzt unbekannte Aethylendisulfinsäure vorliegt, muss durch weitere Untersuchungen festgestellt werden.

Diphenylmethylenäthylendisulfid.



Löst man eine berechnete Menge fein zerriebenes Benzophenon in Aethylenmercaptan durch Erwärmen auf ca. 50° C. und versetzt mit Chlorzink, so findet die Einwirkung sofort unter starker Erhitzung statt.

Ueber dem braun werdenden Chlorzink bildet sich eine bläuliche, etwas trübe Flüssigkeit, welche bei vorsichtigem weiteren Erwärmen alsbald tiefblau wird, wodurch zugleich der Endpunkt der Reaktion angezeigt ist.

In eine Porzellanschale abgegossen, erstarrt diese Lösung zu einer bläulich gefärbten Krystallmasse, welche nach dem Auskochen mit salzsäurehaltigem Wasser, aus Alcohol — unter Entfärbung durch Thierkohle — umkrystallisirt wird.

Das Diphenylmethylenäthylendisulfid besitzt eine ausgezeichnete Krystallisationsfähigkeit; es stellt kurze dicke Krystalle dar, welche beim langsamen Ausscheiden aus absolutem Alcohol in mehrere Zoll langen breiten Tafeln anschiessen, welche aus fächerförmig gruppirten Nadeln zusammengesetzt sind.

Der Schmelzpunkt liegt bei 106°. Analyse:

	Berechnet:		Gefunden:		
C_5	180	69,77	69,61	—	pCt.
H_{14}	14	5,43	5,58	—	„
S_2	64	24,80	—	24,76 [1])	„
	258				

In absolutem Alcohol ist das Disulfid in der Kälte sehr schwer löslich, etwas leichter in siedendem; sehr leicht löslich in Aether oder Chloroform, ziemlich schwierig in Petroläther.

Conc. Schwefelsäure löst das Disulfid mit tief orange-gelber Farbe, welche beim Erwärmen roth, bei stärkerem Erhitzen braunroth bis schwarz wird, unter Abspaltung von SO_2.

Phoron und Mesityloxyd vereinigen sich mit dem Aethylenmercaptan unter starker Erwärmung; die beim Behandeln mit Salzsäuregas unter Ausscheidung von Wasser eintretende, sehr energische Reaktion veranlasst jedoch weitere Zersetzungen, welche wahrscheinlich bewirken, dass krystallisirte Produkte nicht erhalten werden konnten.

---

[1]) Um vollständige Oxydation zu erreichen, is es erforderlich, das Disulfid mindestens drei Tage lang im geschlossenen Rohr auf 220° zu erhitzen, während bei allen übrigen Schwefelbestimmungen ein $1^1/_2$—2tägiges Erhitzen mit hinreichend Salpetersäure genügte, um die völlige Umwandlung des Schwefels in Schwefelsäure zu erzielen.

V.

Ueber Verbindungen des Aethylenmercaptans mit Ketonsäuren.

Zu den Ketonsäuren verhält sich das Aethylenmercaptan im Allgemeinen wie die einwerthigen Mercaptane und die Thioglycolsäure.

Wie diese Letzteren vereinigt es sich mit einigen derselben unter starker Erwärmung zu Additionsprodukten.

Die besonders bei den einwerthigen Mercaptanen gemachte Erfahrung, dass man zur Darstellung von Condensationsprodukten unter Anwendung von wasserentziehenden Mitteln stets vorsichtig, und unter Abkühlung operiren muss, da sonst die entstehenden Mercaptolsäuren ihre Krystallisationsfähigkeit einbüssen, wurde auch beim Arbeiten mit dem Aethylenmercaptan bestätigt gefunden.

Auch hier treten beim Behandeln mit Salzsäure oder Chlorzink leicht Nebenreaktionen ein, wobei unter weiterer Wasserabspaltung tiefgehende Zersetzungen bewirkt werden, so besonders beim Acetessigester.

Das Verhalten des Aethylenmercaptans zu den Ketonsäuren zeigt somit im Vergleich mit den einwerthigen Mercaptanen und der Thioglycolsäure keine stärker hervortretenden Abweichungen.

Es wurden desshalb nur die Verbindungen desselben mit der Brenztraubensäure genauer untersucht.

Aethylenmercaptandibrenztraubensäure

bildet sich beim Vermischen von 1 Mol. Aethylenmercaptan mit 2 Mol. Brenztraubensäure unter starker Erhitzung; das beim Abkühlen erstarrende Additionsprodukt stellt — aus Benzol umkrystallisirt — ein weisses, feinkrystallinisches Pulver dar, welches, durch längeres Stehen über Schwefelsäure getrocknet, bei 86° schmilzt. Analyse:

	Berechnet:		Gefunden:			
C_8	96	35,56	35,92	36,31	—	pCt.
H_{14}	14	5,18	5,82	5,26	—	„
S_2	64	23,70	—	—	24,14	„
O_6	96	35,56	—	—	—	„
	270					

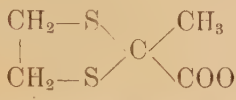
Die Säure ist sehr unbeständig; schon die Feuchtigkeit der Luft bewirkt Zersetzung, wesshalb die Substanz stets einen schwachen Geruch nach Aethylenmercaptan besitzt.

In Alcohol löst sie sich leicht auf; beim Stehen oder Erwärmen dieser Lösungen, ebenso beim Schütteln oder Erwärmen der Substanz mit Wasser, zerfällt sie jedoch bald in Mercaptan und Brenztraubensäure.

Durch Condensationsmittel entsteht aus derselben die

Aethylenmercaptolbrenztraubensäure:

(α. Thioäthylenpropionsäure)



Trockenes Chlorwasserstoffgas wirkt auf die im Wasserbade verflüssigte Aethylenmercaptandibrenztraubensäure oder auf ein Gemisch aus gleichen Molekülen der beiden Componenten, eine ebenfalls feste weisse Masse, so energisch ein, dass durch gleichzeitig auftretende weitere Spaltungsprocesse stets ölig schmierige, nicht krystallisirbare Produkte gebildet werden.

Am besten lässt man das Gemisch in der Wärme einige Tage in einer Atmosphäre von trockenem Salzsäuregas stehen.

Das so entstehende Reaktionsprodukt wird in Natriumcarbonat gelöst, diese Lösung mit viel Wasser verdünnt und das Filtrat nach dem Abkühlen mit verdünnter Schwefelsäure zersetzt.

Die in der Kälte nach einigen Tagen in der anfangs milchigen Flüssigkeit am Boden und unter der Oberfläche sich ausscheidenden, zu Büscheln vereinigten stumpfen Krystalle werden abgepresst, zerrieben und über Schwefelsäure getrocknet.

Ihr Schmelzpunkt liegt bei 102°. Analyse:

	Berechnet:		Gefunden:		
C_5	60	36,59	36,61	—	pCt.
H_8	8	4,88	5,04	—	„
S_2	64	39,02	—	39,38	„
O_2	32	19,51	—	—	„
	164				

Die α-Thioäthylenpropionsäure ist in Wasser unlöslich, in Alcohol und Aether, ebenso in Chloroform ziemlich leicht löslich.

In conc. Schwefelsäure löst sie sich unter Abspaltung von SO_2 farblos auf; diese Lösung wird beim Erwärmen dunkelgrün, beim Erhitzen unter Entwickelung von SO_2 gelbbraun, schliesslich orangegelb.

Die wässrige Lösung ihres Natriumsalzes giebt mit:

Bleiacetat — einen weissen voluminösen,

Sublimatlösung — weissflockigen und mit

Kupfersulfat — einen grünlich voluminösen Niederschlag der entsprechenden Metallsalze.

Die Platinverbindung stellt ein körnig krystallinisches, schweres orangegelbes Pulver dar.

Das Silbersalz wurde in kleinen verfilzten, farblosen, sehr Licht empfindlichen Nadeln erhalten, die sich alsbald violett roth färbten.

Die Oxydation der freien Säure mittelst Kaliumpermanganat ergab

eine aus Aether in kleinen Kryställchen, aus heissem Wasser in langen Nadeln krystallisirende Substanz, welche — bei 195° schmelzend — sich mit dem aus Acetaldehyd und Aethylenmercaptan dargestellten und oben beschriebenen Aethylidenäthylendisulfon identisch erwies.

Die Oxydation verläuft somit, analog wie bei der α-Dithiophenylpropionsäure [1]) unter Abspaltung von Kohlendioxyd.

[1]) Vgl. E. & Escales: „Ueber Verbindungen von Phenylmercaptan mit Ketonsäuren"; Inaug.-Dissert., Würzburg 1886.

VI.

Zur Kenntniss des Thioresorcins.

Es war von Interesse, das Verhalten des Aethylenmercaptans zu den Aldehyden, Ketonen und Ketonsäuren mit einem zweiwerthigen Mercaptan der aromatischen Reihe zu vergleichen.

Da nach den bis jetzt vorliegenden Beschreibungen das Thioresorcin verhältnissmässig leicht dargestellt werden kann, so habe ich dasselbe als Ausgangsmaterial für diese Beobachtungen gewählt.

Das Thioresorcin wurde zuerst von O. Pazschke [2]) erhalten, indem dieser das Natriumsalz der m-Benzoldisulfosäure mit PCl_5 behandelte und das so dargestellte Chlorid durch Zinn und Salzsäure reducirte.

Ueber die Ausbeuten, welche hierbei an Thioresorcin erhalten wurden, giebt dieser Autor keine näheren Angaben.

Nach demselben Verfahren wurde das Thioresorcin späterhin von W. Körner und G. Monselise [3]) dargestellt; ebenso von Gabriel [4]) welcher dasselbe zu einigen Versuchen benutzte, ohne sich indessen über die Darstellung und ihre Resultate zu äussern.

Zur Gewinnung der m-Benzoldisulfosäure wurde entsprechend den Erfahrungen von L. Barth und C. Senhofer [5]) das Erhitzen des Benzols mit 30 % Anhydrid haltender Schwefelsäure so geleitet, dass nur eine minimale Menge der Parasäure sich bildete, welche vor der Darstellung des Chlorids nicht abgetrennt wurde.

Das Letztere wurde in der üblichen Weise aus dem scharf getrockneten Kaliumsalz der (rohen) Säure mit PCl_5 hergestellt und besass

[2]) Dr. O. Pazschke: „Ueber Benzoldisulfosäurechlorid und Thioresorcin"; I. pr. Chem. Bd. 110— N. F, |2| 2, S. 418.

[3]) W. Körner und G. Monselise: Gazz, chim. ital. 1876, 133; im Ausz. Ber. d. D. Chem. Ges. 1876, Bd. IX, Seite 583, Corresp.

[4]) Ber. d. D. Chem. X, 184; ibid. XII, S. 1639.

[5]) Ausser anderen Autoren: L. Barth und C. Senhofer: „Ueber die Einwirkung rauchende Schwefelsäure auf Benzolsulfosäure und eine neue Disulfosäure"; Ber. d. D. Chem. Ges. VIII. S. 1477.

nach zweimaligem Umkrystallisiren aus Petroläther den dem Chlorid der m-Benzoldisulfosäure zukommenden Schmelzpunkt, welcher bei 62—63° liegt. Das Chlorid, welches der para-Stellung entspricht, schmilzt erst bei 132°.

Nachdem mehrere Versuche, das Thioresorcin aus dem Chlorid nach dem von O. Pazschke kurz angedeuteten Verfahren darzustellen, wenig befriedigende Ausbeuten ergeben hatten, wurde zunächst versucht, nach der Methode von Schiller und Otto[1]) (Reduktion des sulfins. Zinksalzes mit Zinkstaub und Salzsäure), welche beim Phenylmercaptan ausgezeichnete Resultate giebt, das Thioresorcin darzustellen.

Das Zinksalz der m-Benzoldisulfinsäure wird leicht und glatt erhalten, allein bei der versuchten Reduktion desselben wurde so gut wie gar kein Thioresorcin gewonnen, sondern schmierige halbölige Massen, welche zu dem Mercaptan wahrscheinlich in ähnlicher Beziehung stehen wie das Benzoldisulfoxyd zum Phenylmercaptan.

Man musste desshalb wieder auf die Reduktion mit Zinn und Salzsäure zurückkommen.

Bei diesem Verfahren scheint es hauptsächlich darauf anzukommen, dass man das gebildete Thioresorcin sofort aus dem Reaktionsgemisch entfernt; bei Befolgung dieser durch zahlreiche Versuche erkannten Bedingung konnten nunmehr bis zu 45 pCt. der theoretischen Ausbeute an reiner Substanz erhalten werden.

Zur Darstellung im Kleinen verfährt man am besten in folgender Weise:

150 gr Tropfzinn werden in einem ca. 2 Ltr. fassenden Kolben mit 250 gr conc. Salzsäure versetzt und überhitzter Dampf eingeleitet; inzwischen werden 30 gr m-Benzoldisulfochlorid in 50 Ccm Alcohol und 10 Ccm Aether gelöst und — stark abgekühlt — in einen, in den Kolben führenden Scheidetrichter gegeben.

Ist nun die Wasserstoffentwicklung recht im Gange, so lässt man die Chloridlösung in kleinen Portionen langsam einfliessen; nach ca. 1 Stunde findet sich der grösste Theil des gebildeten Thioresorcins als ein fast klares Oel am Boden der Vorlage.

Das von demselben getrennte milchige Destillat lässt durch Ausschütteln mit Aether noch geringe Mengen an Thioresorcin gewinnen.

Das vereinigte Rohprodukt, direkt im Siedekolben destillirt, geht bei 245—246° conform den Angaben Pazschke's als ein farbloses Oel über, wobei nur geringe Mengen einer braunen harzigen Substanz als Rückstand verloren gehen.

Die Ausbeute wechselte zwischen 20 und 45 pCt. der theoretischen; es wurden so aus ca. 2 kgr Chlorid recht ansehnliche Mengen an reinem Thioresorcin dargestellt.

Die unter Einwirkung der Luft durch langsame Oxydation des Thioresorcins in alcalischer Lösung entstehenden Produkte stellen ein

[1]) Vergl. R. Schiller und R. Otto: Ber. d. D. Chem. Ges. IX, S. 1584.

sehr unreines Tetrasulfid dar, schmierige Massen, aus denen sich ein reiner Körper nicht gewinnen lässt.

Mit Sulfurylchlorid reagirt das Thioresorcin in derselben sehr stürmischen Weise wie das Aethylenmercaptan; zur Reindarstellung des Sulfids kann diese Reaktion indessen nicht benutzt werden, da selbst beim Arbeiten mit verdünnten Lösungen die starke Erhitzung das gebildete Sulfid verändert.

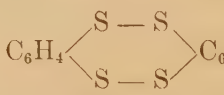
Aus demselben Grunde erleidet auch die Darstellung des reinen Präparates mittelst Hydroxylamin insofern eine Modification, als auch hier eine starke Erwärmung möglichst vermieden werden muss.

Die wie beim Aethylenmercaptan durch blosses Schütteln erhaltene klare und farblose alcalische Lösung von Thioresorcin und salzsaurem Hydroxylamin wird bei gewöhnlicher Temperatur nach wenigen Minuten milchig trübe, wobei unter Abscheidung weisslicher flockiger Massen eine regelmässige Entwicklung von Ammoniak beginnt; ein eingestelltes Thermometer zeigt eine allmälige Steigerung der Temperatur auf 31°, schliesslich bis auf etwas über 40° an.

Beim Stehen über Nacht sammelt sich das Reaktionsprodukt als leichte voluminöse Masse auf der Oberfläche der Flüssigkeit.

---

m-Diphenylentetrasulfid:



Da das in vorstehend beschriebener Weise erhaltene Rohprodukt im Trockenschrank zu einer zähen Masse schmilzt und beim Uebergiessen mit Aether sich zusammenballt, so wird dasselbe mit Wasser alsdann mit Alcohol längere Zeit ausgewaschen und — auf Thonscherben ausgebreitet — über Schwefelsäure getrocknet.

Es stellt so eine gelblich weisse, sehr leichte und voluminöse, feinkrystallinische Masse dar, welche bei 75° zu sintern beginnt und wenig über 100° schmilzt. Analyse:

	Berechnet:		Gefunden:	
C_{12}	144	51,43	50,86 —	pCt.
H_8	8	2,86	3,39 —	„
S_4	128	45,71	— 45,15	„
	280			

In conc. Schwefelsäure löst sich das m-Diphenylentetrasulfid mit grünblauer, in rauchender Salpetersäure mit tief kirschrother Farbe, letztere Lösung wird beim Erwärmen hellgelb, dann farblos.

In seinem Verhalten gegen die, die >COgruppe enthaltenden Verbindungen weicht das Thioresorcin (beim blosen Mischen mit diesen Körpern) nur wenig von dem Aethylenmercaptan ab, im Allgemeinen etwas schwächer wie dieses wirkend.

Es vereinigt sich mit fast sämmtlichen, beim Aethylenmercaptan zur Anwendung gelangten Carbonylderivaten unter mehr oder weniger starker Erwärmung zu Additionsverbindungen, die leicht Wasser abspalten.

Beim Mischen z. B. von Propylaldehyd und Thioresorcin steigt die Temperatur rasch bis zum Sieden der Mischung. Dabei wird zugleich Wasser abgespalten; in anderen Fällen erfolgt die Wasserabspaltung erst bei Einwirkung von Salzsäure oder Chlorzink.

Allein es ist sehr auffällig, dass es trotz vielfachen Bemühungen in keinem Falle gelang, ein krystallisirtes und wohl charakterisirtes Produkt jener Reaktionen darzustellen.

Es ist möglich, dass die Wasserabspaltung bei Anwendung von Thioresorcin in anderer Weise verläuft, als bei den bisher beobachteten Körpern; es ist auch denkbar, dass aus dem Thioresorcin — den aus dem Aethylenmercaptan dargestellten — analoge Verbindungen überhaupt nicht gebildet werden können.

Von den Additionsprodukten, welche an sich ein geringes Interesse darbieten, habe ich nur die:

Thioresorcindibrenztraubensäure

rein dargestellt und untersucht.

Dieselbe bildet sich beim Vermischen von 1 Mol. Thioresorcin mit 2 Mol. Brenztraubensäure; die anfangs trübe Mischung wird plötzlich unter starker Erwärmung klar, dann allmählig dicklich und erstarrt nach kurzer Zeit zu einer festen weissen Masse.

Diese in Benzol fast unlöslich, wird aus Chloroform als leichtes, hygroskopisches Pulver erhalten, welches sich unter dem Mikroskope deutlich als Aggregate von kleinen Nädelchen zu erkennen giebt.

0,2668 gr. desselben ergaben bei der Analyse:

0,4012 gr $BaSO_4$ = 0,551 gr S = 20,67 %.

Die Formel: $C_{12}H_{14}S_2O_6$ erfordert 20,13 pCt. S.

Dieses Additionsprodukt stellt ein weisses lockeres, feinkrystallinisches Pulver dar, welches bei 99° sintert und bei 170° schmilzt.

Beim Lösen in Wasser, auch schon durch die Feuchtigkeit der Luft, wird es sehr leicht in seine Componenten gespalten.

Zusammenfassung.

I. Das Aethylenmercaptan verändert sich leicht unter Austritt von Schwefelwasserstoff und zwar schon beim blosen Erhitzen unter Druck; es entsteht hierbei Diäthylendisulfid, durch weitere Condensation Polythioäthylenglycole.

Durch Wasser entziehende Mittel wird es sehr leicht in Diäthylendisulfid verwandelt.

II. Durch oxydirende Substanzen, z. B. die Halogene, ferner durch Sulfurylchlorid und Hydroxylamin wird das Aethylenmercaptan sofort oxydirt unter Bildung von Diäthylentetrasulfid.

Dasselbe ist durch die Bildung eines Bromadditionsproduktes und die Oxydation zu Aethylendisulfosäure scharf charakterisirt.

III. Mit allen die >C=O-gruppe enthaltenden Verbindungen vereinigt sich das Aethylenmercaptan direkt unter mehr oder weniger starker Erhitzung zu Additionsprodukten — mit den Aldehyden der Eettreihe sofort, mit den aromatischen Aldehyden nach kurzem Erhitzen unter Wasserabspaltung zu Substitutionsverbindungen.

IV. Die den Aethylenmercaptalen der fetten Aldehyde und den Aethylenmercaptolen der fetten Ketone entsprechenden Disulfone sind zwar unzersetzt flüchtig und gegen conc. Säuren beständig, von wässriger conc. Kalilauge indessen werden sie beim Kochen allmählig zersetzt.

V. Die den aromatischen Aldehyden und aromatischen Ketonen entsprechenden festen Disulfide können weder durch Kaliumpermanganat noch durch Salpetersäure zu Disulfonen oxydirt werden.

VI. Brom spaltet aus sämmtlichen Aethylenmercaptolen sowie aus allen, den aromatischen Aldehyden entsprechenden, Disulfiden glatt Diäthylentetrasulfid ab.

VII. Das Thioresorcin wird durch sämmtliche beim Aethylenmercaptan zur Verwendung gelangten energischen Oxydationsmittel (vergl. Nr. II), besonders durch Hydroxylamin leicht in m-Diphenylentetrasulfid verwandelt.

VIII. Mit den meisten Carbonylderivaten vereinigt sich das Thioresorcin unter Erwärmung.

Substitutionsverbindungen scheint es indessen mit denselben nicht zu bilden.

Vorstehende Arbeit wurde im chemischen Laboratorium der medicinischen Facultät zu Freiburg i. Br. unter Leitung des Herrn Professor Dr. E. Baumann ausgeführt. Diesem, meinem hochverehrten Lehrer, spreche ich für die mir in Rath und That zu Theil gewordene Unterstützung meinen herzlichsten Dank aus.

Heinrich Fasbender.